

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02621215 **Image available**
PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER HAVING CYCLIC
STRUCTURE

PUB. NO.: 63-238115 [JP 63238115 A]

PUBLISHED: October 04, 1988 (19881004)

INVENTOR(s): MATSUO HITOSHI

 KANeko ISAMU

 KANBA MOTOI

 NAKAMURA HIDE

APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 62-071778 [JP 8771778]

FILED: March 27, 1987 (19870327)

ABSTRACT

PURPOSE: To suppress secondary occurrence of gelation without adopting an ultrahigh pressure or high dilution condition and smoothly, industrially and advantageously obtain the titled copolymer, by radically polymerizing a specific perfluoro ether with other monomers.

CONSTITUTION: A perfluoro ether, expressed by the formula (m and n are 0-5 and $m+n$ is 1-6) and having two terminal double bonds is copolymerized with other radically copolymerizable monomers to afford the aimed copolymer. Furthermore, perfluoroallyl vinyl ether is preferably used as the perfluoro ether expressed by the formula. A fluorine-containing monomer, such as tetrafluoroethylene, is preferably used as the other monomers.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-238115

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)10月4日

C 08 F 216/12
214/181 0 1
M K S
1 0 1
M K Z
M L A

7602-4J

216/12

B-8620-4J
A-8620-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 環状構造を有する含フッ素共重合体の製造法

⑭ 特 願 昭62-71778

⑮ 出 願 昭62(1987)3月27日

⑯ 発 明 者 松 尾 仁 神奈川県横浜市緑区荏田南1-20 しいの木台ハイッ3-304

⑰ 発 明 者 金 子 勇 神奈川県大和市林間2-15-10

⑱ 発 明 者 神 庭 基 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543

⑲ 発 明 者 中 村 秀 東京都世田谷区豪徳寺1-33-31-202

⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

記載の製造法。

1. 発明の名称

環状構造を有する含フッ素共重合体の製造法

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 $CF_2=CF\{CF_2\}_nO\{CF_2\}_mCF=CF_2$ (ただし、 n は 0~5、 m は 0~5 であり、 $n+m$ は 1~6 である) で表わされる末端二重結合を二つ有するパーフルオロエーテルとラジカル共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合せしめ、共重合体主鎖に環構造を有する共重合体を生成せしめることを特徴とする環状構造を有する含フッ素共重合体の製造法。

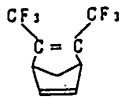
2. パーフルオロエーテルが $CF_2=CF-O-CF_2-CF=CF_2$ なるパーフルオロアリルビニルエーテルである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. パーフルオロエーテルの共重合反応系への仕込み組成が他の単量体に対して 0.1モル%以上である特許請求の範囲第1項又は第2項

本発明は、環状構造を有する含フッ素共重合体の製造法に関し、更に詳しく言えば、末端二重結合を二つ有する特定のパーフルオロエーテルと他の共単量体とをラジカル共重合せしめることからなる共重合体主鎖に環構造を有する含フッ素共重合体の新規製造法に関する。

[従来技術]

従来、含フッ素共重合体としては種々のものが知られており、含フッ素オレフィンや含フッ素ビニルエーテルの共重合体として $CF_2=CF_2/CF_2=CFOR_1$ 、 $CF_2=CF_2/CH_2=CH_2$ 、 $CF_2=CF_2/CF_2=CFCF_3$ 、 $CF_2=CFCF_3/CH_2=CH_2$ 系のように工業的に実用されているものも多い。しかしながら、これらは殆んどがフルオロオレフィンや炭化水素オレフィンもしくは側鎖にフルオロアルキル基を有するビニルモノマーなどの共重合反応に基づく直鎖状の主鎖を有する共重合体である。

あるいはまた、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの開環重合により得られるパーフルオロポリエーテルの如き高分子化合物も知られているが、この場合もやはり主鎖構造は直鎖状であるし、共重合への適用も困難である。さらに最近、の如きモノマーをタングステン、モリブデン系の触媒を用いて開環メタセシス重合させることにより、 $\{CH=CH-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-\}_n$ なる環状構造を主鎖に有する重合体の合成が試みられている (A. Alimuniar et al., Polymer, 1988 27 1281)。これらはいずれも通常のビニル重合もしくは開環、開環メタセシス重合であって、直鎖状モノマーから開環重合によって主鎖に環構造を導入するものではない。

僅かに、一般式 $CF_2=CF\{CF_2\}_xCF=CF_2$ (ただし、 x は 1~5) が γ -線により環化重合することが知られている (L.A. Waal, Fluoro

Polymer, Wiley-Science, 4, High Pressure Polymerization, P.127)。また、 $CF_2=CF-CF_2-CFCl-CF_2-CF=CF_2$ が重合し、耐熱、耐酸化性に優れた透明な強い弾力性のあるフィルムを与えることが知られている (D.S. Ballentine et al., U.S. Atomic Energy Com. B, NL-294(T-50) 18, 1954)。しかしながら、これらはいずれも 1 万 atm 以上の高圧を必要とする高圧重合方法であり、工業的に実施するには困難な重合方法であるという難点を有している上、共重合反応への適用例はない。

さらに、英国特許第 1106344 号、米国特許第 3418302 号などには、 $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-O-CF=CF_2$ なるパーフルオロジメチレンビス (パーフルオロビニルエーテル) をモノマーとして環化重合あるいはフルオロオレフィンやフルオロビニルエーテルと共重合せしめる方法が記載されている。しかしながら、この重合方法では特定ジビニルエーテルモノマー濃度が 12 重量% 以下の希釈条件下でのみ環化重合するという制約が

ある。モノマー濃度が 12% 以上の場合には、 $\{CF_2=CF\}_n$ なる繰返し単位を有する重合体が生成すると記載されている。モノマー濃度を 12% 以下にしなければならないということは、主鎖への環構造の導入割合に限界があると共に、大量の希釈溶媒を使用しなければならないので、工業的实施に対して不利である。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明者の研究によれば、含フッ素共重合体、特にパーフルオロ共重合体に関し、直鎖状モノマーから主鎖に環構造を有する共重合体を工業的に円滑有利に製造し得る手段は、前述の通り、これまでのところ殆んど知られていない。また、上記パーフルオロジメチレンビス (パーフルオロビニルエーテル) の如きモノマーを用いた環化重合においては、上記のような大希釈条件下の重合という簡約の他、重合反応系におけるゲル化の副生という難点が認めら

れる。

本発明者は、上記問題点の認識に基づいて、主鎖に環構造を有する含フッ素共重合体の製造について鋭意研究、検討を重ねた結果、パーフルオロアリルビニルエーテルの如き特定のモノマーを採用しラジカル共重合せしめることにより、驚くべきことに、超高压条件や大希釈条件を採用しなくても、ゲル化の副生を抑えて円滑有利に目的とする含フッ素共重合体を製造し得ることを見出すに至った。

[問題点を解決するための手段]

かくして本発明は、前述の如き新規知見に基いて完成されたものであり、一般式 $CF_2=CF\{CF_2\}_nO\{CF_2\}_mCF=CF_2$ (ただし、 n は 0~5、 m は 0~5 であり、 $n+m$ は 1~6 である) で表わされる末端二重結合を二つ有するパーフルオロエーテルとラジカル共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合せしめ、共重合体主鎖に環構造を有する共重合体を生成せしめることを特徴とする環状構造を有する含フッ素

共重合体の製造法を新規に提供するものである。

本発明においては、特定のパーフルオロエーテルを使用することが重要であり、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ を用いて $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ などとラジカル共重合せしめることにより、共重合体

主鎖に $-\text{CF}_2-\text{CF} \begin{array}{c} \text{CF}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CF}_2 \end{array} -\text{CF}-$ の加さ環構造を有する含フッ素共重合体を円滑有利に製造し得るものである。

上記一般式中の n, m はそれぞれ 0~5 の整数であり、 $n+m$ が 1~6 となる組み合わせの中から選ばれる整数である。好ましくは n, m がそれぞれ 0~3 の整数で、 $n+m$ が 1~4、さらに好ましくは n, m がそれぞれ 0~2 の整数で、 $n+m$ が 1~3 のものが採用される。

上記特定のパーフルオロエーテルとしては、パーフルオロアリルビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$)、パーフルオロジアリルビ

ニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$)、パーフルオロブテニルビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$)、パーフルオロブテニルアリルビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$)、パーフルオロジブテニルビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$) などが例示されるが、本発明においては、 n, m のいずれか一方が 0 のもの、すなわち $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ なるビニルエーテル基を一つ有するものが共重合反応性、開環重合性、ゲル化抑制などの点で好ましく採用され、特にパーフルオロアリルビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$) が好適な例として挙げられる。

而して、上記特定のパーフルオロエーテルと共重合せしめる他の単量体としては、ラジカル重合性を有するモノマーであれば特に限定されずに、含フッ素系、炭化水素系その他が広範囲にわたって例示され得る。当然のことであるが、これら他の単量体は一種単独で特定パーフルオロエーテルとラジカル共重合せしめても良く、あるいは適宜の2種類以上を併用して上記

共重合反応を行なわせても良い。本発明においては、特定パーフルオロエーテルの特性を最大限に生かすために、通常は他の単量体としてフルオロオレフィン、フルオロビニルエーテルなどの含フッ素系モノマーを選定するのが望ましい。例えば、テトラフルオロエチレン、パーフルオロビニルエーテルなどは好適な具体例であり、弗化ビニリデン、弗化ビニル、クロロトリフルオロエチレンなども例示され得る。

上記特定のパーフルオロエーテルと他の単量体は、比較的温和な条件下で共重合し、主鎖に環状構造を有する共重合体を与えるという驚くべき事実が見出され、本発明に至ったものである。すなわち、重合方法としては、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、例えば有機、無機ラジカル開始剤、光、電離性放射線あるいは熱による重合などが挙げられる。ラジカル開始剤としては、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-

アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタン、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルベ

ンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)の如きアゾ化合物、ステアロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノ-1-パーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサ-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート、*t*-ブチルパーアセテート、*t*-ブチルパービ

ル、ヒドロカーボン、その他の有機溶媒中で行なう溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤の存在下或いは非存在下で行なう懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行なう乳化重合などが例示される。重合を行なう温度や圧力も特に限定されるものではないが、モノマーの沸点、所用加熱源、重合熱の除去等の諸因子を考慮して適宜設定することが望ましい。例えば、0℃～200℃の間で好適な温度の設定を行なうことができ、室温～100℃程度ならば実用的にも好適な温度設定を行なうことができる。また重合圧力としては減圧下でも加圧下でも良く、実用的には常圧～100気圧程度、更には常圧～50気圧程度でも好適な重合を実施できる。

本発明においては、上記特定のパーフルオエーテルの共重合割合についても特に限定される理由はないが、主鎖に環構造を導入して後述の如き種々の性能を改善するという観点から、通常は他の単量体に対して仕込み組成で0.1モル%以上が採用される。

バレート、*t*-ブチルパーイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルジパーフタレート、*t*-ブチルパーラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサ-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-パーフルオロタノイックパーオキシド、ジ-パーフルオロ-3-オキサ-2-メチルヘキサノイックパーオキシド、ジ-パーフルオロノナノイックパーオキシドの如き有機パーオキシド、 $K_2S_2O_8$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ の如き無機パーオキシドなどが例示される。光としては、可視光、紫外線などが例示され、光増感剤を併用することもできる。電離性放射線としては ^{60}Co 、 ^{192}Ir 、 ^{170}Tm 、 ^{137}Cs などの放射性同位元素からの γ 線、 β 線、 α 線などや、電子線加速器による電子線などが例示される。

重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを溶解する弗化炭化水素、塩化炭化水素、弗塩化炭化水素、アルコール

本発明により得られる共重合体の特徴としては、例えば、 $CF_2=CF_2$ と共重合させた場合、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと略記する)と比較して結晶性を下げることができ、したがって、この共重合体は熔融成形が可能になり、透明性も向上する。また環状部分の組成を高くすると、熔融可溶になりキャスト成膜も可能となる。つまり得られるテトラフルオロエチレンとの共重合体はPTFEより成形が容易となるため、PTFEと同等のフッ素樹脂としての性能をもつ各種成形体に用いることができる。さらに透明性やキャスト成膜法を利用した各種コーティング材、電子部材、光学部材等に用いることができる。

$CF_2=CH_2$ と共重合させた場合、弗化ビニリデン単独重合体(以下、PVdFと略記する)と比較して結晶性を下げたり、結晶粒径を小さくし、透明性が向上する。また屈折率も下げることができ、PVdFの特徴の1つでもある高い強度物性も下げることなく、フッ素含量を増や

することができる。したがって、この共重合体は現在PVdFが用いられている分野すべてに適用可能で、特に屈折率を下げ透明性が向上するためつり糸などには好適である。さらに、透明な誘電体として電子部材、光学部材に用いることもできる。また溶融成形、キャスト成膜も可能でフッ素含量も高いため、PVdFよりも耐候性、耐溶剤性、耐熱性、化学的安定性に優れた各種成形体、各種コーティング材を提供することができる。

以上のように、従来知られている含フッ素系モノマーと特定のパーフルオロエーテル単量体を共重合させると、結晶性を下げたり結晶粒径を小さくすることができ、透明性が向上し、溶融成形が可能になる。また弾性率等の機械的強度も高くなる。さらに、パーフルオロエーテル組成を高くすると溶媒可溶になるなど含フッ素ポリマーの欠点である不透明性、成形性、機械的強度などを改善することができる。

炭化水素系の単量体と共重合させた場合、

に何らかの差異を生じさせやすくなって、高い希釈条件を採用しなくても共重合反応中のゲル化の副生を抑制できるものと考えられる。なお、かかる説明は本発明の理解の助けとするものであり、本発明を何ら限定するものでないことは勿論である。

[実施例]

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。

実施例 1

パーフルオロアリルビニルエーテルの5g、トリクロロトリフルオロエタン（以下、R-113と略記する）の15gと重合開始剤(C₃F₇CO)₂ 5wt% R-113溶液の80mgを100mlの耐圧ガラス製アンブルに入れた。凍結脱気を3回繰り返した後にCF₂=CF₂を0.5g仕込んだ。インキュベーターで振とうさせながら30℃で6時間重合を行った結果、1.5gの固体が得られた。

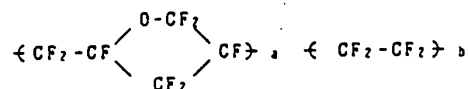
この共重合体は、炭化水素系やPTFE、PVdFの如き含フッ素系の共重合体と比較して、炭化水素系ポリマーとしての性能を下げることなくフッ素系ポリマーの特徴を付与することができる。この理由は明らかではないが、フッ素部分が環状構造を示し結晶を作らないためであると考えられる。

その他、本発明により得られる含フッ素共重合体は、含フッ素の環状構造を有しているため気体の分離性能も高くガス分離膜用素材などとしても用いることができる。

[作用]

本発明において、特定のパーフルオロエーテルを使用することにより環化重合に超高压条件や高希釈条件の採用を必要としなくなった機構は必ずしも明確でないが、C-O-C結合はフレキシブルであるので二つの二重結合が分子内で近付くのが容易になって、低い圧力下でも環化重合が進行すると考えられ、また一個のエーテル結合の介在により二つの二重結合の反応性

得られた固体をパーフルオロベンゼンに溶解し¹⁹FのNMRスペクトルにより構造を確認した。その結果、得られた重合体は、



のような環状構造単位とテトラフルオロエチレン単位との共重合体であり、a/bのモル比が1/0.52であることがわかった。また、この共重合体の固有粘度は0.425であった。

実施例 2

パーフルオロアリルビニルエーテルの5g、R-113の15gと重合開始剤(C₃F₇CO)₂ 5wt% R-113溶液の50mgを100mlの耐圧ガラス製アンブルに入れた。凍結脱気を3回繰り返した後にCF₂=CF₂を0.5g仕込んだ。30℃で45分間重合を行なった結果、1.8gの白色粉体を得られた。得られた固体は¹⁹F NMRスペクトルより実施例1と同様な共重合体であることがわかった。

実施例 3

パーフルオロアリルビニルエーテルの 5g、純水の 25g、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{NH}_4$ の 0.09g、 NaH_2PO_4 の 0.073g、加硫酸アンモニウムの 0.0132g を 100ml の耐圧ガラス製アンプルに入れた。系内を充分窒素ガスで置換した後に、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を 0.5g 仕込んだ。60℃で18時間、インキュベーターで振とうさせながら重合を行なった結果、2.5g の固体が得られた。

得られた固体をパーフルオロベンゼンに溶解し 19F の NMR スペクトルにより構造を確認した。また、この共重合体の固有粘度は 0.30 であった。

実施例 4

パーフルオロアリルビニルエーテルの 20g、R-113 の 80g と重合開始剤ジイソプロピルパーオキシジカーボネートの 20mg を 200ml の耐圧ガラス製アンプルに入れた。実施例 1 と同様にして $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を仕込み、同様の条件で 4 時間 30 分重合を行なった結果、アセトンに可溶な固体が

12.3g 得られた。

実施例 5

パーフルオロアリルビニルエーテルの 5g とパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテルの 8.74g と 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの 5g を 100ml 耐圧ガラス製アンプルに入れた。凍結脱気を 3 回繰り返した後、60℃で18時間、インキュベーターで振とうさせながら重合を行なった結果、0.9g の固体が得られた。

【発明の効果】

本発明は、特定のパーフルオロエーテルを共重合成分として採用することにより、共重合体主鎖に環構造を有する含フッ素共重合体を円滑有利に製造し得るという優れた効果を有する。特に、超高压条件や高希釈条件などを採用しなくても主鎖への環構造の導入が達成され、また 1 個のエーテル結合の介在により重合反応中でのゲル化の副生を抑制するという効果も認められる。さらに、本発明においては、各種ポリマー主鎖に含フッ素の環構造を導入できること

から、得られる含フッ素共重合体に種々の優秀且つ有用な特性を付与し得るという効果もある。例えば、PTFE その他の含フッ素ポリマーに適用することにより、本来の含フッ素ポリマーの耐熱性、化学安定性、電気特性などを損なうことなく、非結晶性、透明性、溶剤可溶性などの有用な性質を付与し得るし、超薄膜化をも可能とするものである。

代理人 (弁護士) 内田 明
代理人 (弁護士) 萩原 亮
代理人 (弁護士) 安西 篤
代理人 (弁護士) 平 石 利夫